

# Chapitre Cinétique 1

# Cinétique d'une réaction chimique

\*\*\*\*\* Une réaction possible n'est pas forcément rapide \*\*\*\*\*

## A- Présentation et définitions

Facteurs de la cinétique (P, T, concentrations...), cadre de l'étude (homogène, système fermé)  
Avancement. Vitesse globale, vitesse volumique, vitesse relative à un constituant  
Ordre global p d'une réaction, ordre partiel, constante de vitesse k, dimension de k selon valeur de p

## B- Réaction d'ordre 1

Loi cinétique, vérification graphique ou régression linéaire

Temps de demi réaction

Exemple des désintégrations radioactives

## C- Réaction d'ordre p différent de 1

Ordre 2 : ordre 2+0, ordre 1+1 si proportions stoechiométriques,

Temps de demi réaction

Ordre zéro. Généralisation à un ordre  $p \neq 1$

## D- Suivi expérimental d'une réaction chimique

Méthodes chimiques, physiques (dont conductimétrie et spectrophotométrie)

Cas des mélanges gazeux, loi des gaz parfaits, suivi de pression.

## E- Détermination expérimentale d'un ordre p et de la constante de vitesse k

Isolement préalable d'un réactif (méthode d'Oswald)

Méthode différentielle

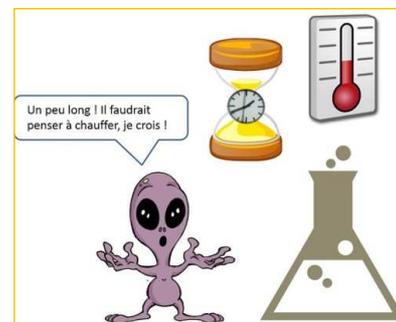
Méthode des vitesses initiales

Méthode intégrale

Méthode des temps de  $\frac{1}{2}$  réactions

## F- Influence de la température

Généralités, Loi d'Arrhénius, détermination de  $E_a$



1

## A- Cinétique chimique : présentation

### 1-Objets et facteurs de la cinétique

#### a) C'est quoi ?

L'étude d'une réaction chimique comporte deux aspects indépendants :

➤ L'étude **thermodynamique** donne la composition du système à l'**équilibre** (= au bout d'un temps infini). Elle permet de savoir si une réaction est **possible**.

*Exemple : pour certaines estérifications, si on part d'un mélange équimolaire d'acide et d'alcool, 2/3 sera transformé en ester et 1/3 des réactifs va rester*

➤ L'étude **cinétique** concerne la **vitesse** des processus.

*Exemple : l'estérification précédente est souvent lente alors qu'une réaction acide/base est généralement très rapide*

#### b) A quoi ça sert?

L'étude cinétique présente des intérêts majeurs :

➤ Pour l'**industrie chimique**, le coût de production diminue si la vitesse augmente. (Une réaction totale mais très lente n'a pas d'intérêt)

➤ Pour l'**industrie pharmaceutique**, il est important de connaître la cinétique d'absorption et d'élimination d'un médicament dans l'organisme pour en adapter la posologie.

➤ Pour l'**étude théorique** : la cinétique permet d'accéder à des informations fondamentales sur la nature des processus à l'échelle moléculaire

2

### c) *Ca dépend de quoi ?*

Plusieurs facteurs influencent la vitesse  $v$  d'une réaction

➤ **La température  $T$**  : si  $T$  augmente, ça signifie que l'agitation désordonnée des molécules augmente. Il y a plus de chocs donc plus de probabilité de rencontre des réactifs, la vitesse augmente. C'est un **facteur fondamental**. Une augmentation de  $10^\circ\text{C}$  multiplie souvent la vitesse par 2

- *Cuisson dans un autocuiseur : la pression plus élevée augmente la température d'ébullition de l'eau ce qui diminue le temps de cuisson.*
- *Conservation des aliments au frigo (ou congélateur) : la température basse ralentit (ou stoppe) les processus d'oxydation responsables de la dégradation des aliments*

➤ **La concentration  $c$  des réactifs** : si  $c$  augmente, la probabilité de rencontre entre les réactifs aussi et la vitesse augmente

➤ **La pression** pour un réactif gazeux : si  $P$  augmente,  $v$  aussi. C'est un facteur fondamental pour les gaz. En revanche, la pression n'a pratiquement pas d'effet sur les réactifs solides ou en phase liquide.

➤ **La surface spécifique  $s$  pour un réactif solide** : si  $s$  augmente,  $v$  aussi car la rencontre de réactifs ne peut se produire qu'à la surface du solide. La probabilité de rencontre est directement proportionnelle à cette surface.

➤ La présence d'un **catalyseur** : son rôle est d'augmenter  $v$ .

*Exemple :  $\text{H}^+$  pour l'estérification*

3

## 2- Cadre de l'étude

❑ On se limite ici à un **système homogène**, c'est-à-dire que réactifs et produits sont dans la même et unique phase. Deux cas sont possibles :

- phase gazeuse
- phase liquide. Alors les espèces sont en solution dans un solvant (*exemple : réactions en solution aqueuse*)

Dans ce cas, **la réaction se produit dans un volume (en 3D)**

A noter : S'il y a deux phases ou plus, le système est hétérogène (*ex: solide + liquide*). La réaction se produit alors à **l'interface, en 2D**

❑ Sauf indication contraire, le système est **fermé** => on peut appliquer les lois de **conservation de la matière** (C.M.)

❑ Sauf indication contraire, le volume  **$U$  est constant** => la quantité de matière est alors directement proportionnelle à la concentration

**L'étude cinétique est expérimentale.** On cherche par exemple à suivre une concentration en fonction du temps. Ce tableau de valeurs est ensuite exploité (*calculs, modélisation*)

4

### 3- Avancement $\xi$ et avancement volumique $x$ d'une réaction



*Comment généraliser formellement à une réaction quelconque?*

Au cours du temps, quand la réaction avance, la quantité  $n_i$  de l'espèce  $n^{\circ i}$  :

- diminue si c'est un réactif
- augmente si c'est un produit

On peut définir des **nombres stœchiométriques algébriques**  $\nu_i$  pour chaque espèce. C'est le coefficient stœchiométrique affecté d'un signe :  $\nu_i > 0$  pour un produit et  $\nu_i < 0$  pour un réactif. On note  $n_i^0$  la quantité initiale de l'espèce. On peut alors donner l'expression générale de la quantité à l'instant  $t$  :

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \cdot \xi$$

**Si le volume  $U$  est constant,**

on définit **l'avancement volumique  $x$**  (en mol/L) :

$$x = \frac{\xi}{U}$$

*Rem : on évite de noter le volume  $V$  ici car on réserve cette notation à la vitesse*

5

### 4- Vitesse globale $V$ et vitesse volumique $\mathbf{v}$ d'une réaction chimique

*La « vitesse » d'une réaction doit donner la quantité de produit formé ou la quantité de réactif consommé par unité de temps. Problème : ces quantités ne sont pas les mêmes selon la stœchiométrie. L'avancement de la réaction suffit à connaître toutes les quantités, la vitesse de la réaction est définie comme la dérivée de cet avancement.*

La vitesse  $V$  d'une réaction est définie à partir de l'avancement de cette réaction par :

$$V = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$$

*Unités :*

Avec le §3, on peut en effet écrire :  $\frac{dn_i}{dt} = \nu_i \cdot \frac{d\xi}{dt}$

**Si le volume  $U$  est constant,** on définit la **vitesse volumique  $\mathbf{v}$**  qui s'exprime en fonction de **l'avancement volumique  $x$**  ou de la **concentration d'une espèce  $A_i$**  :

$$\mathbf{v} = \frac{V}{U} = \frac{d\xi}{U dt} = \frac{d \frac{\xi}{U}}{dt} = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt} = \mathbf{v}$$



**!!Attention unité!!**  $\mathbf{v}$  en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  ou  $\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$  ou  $\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$

6

- *Rem 1* : le plus souvent dans les exercices, le volume est constant et on appelle par commodité « vitesse » tout court la vitesse volumique. Attention, **ne pas utiliser la vitesse volumique si le volume varie!!!**

*Rem 2* : si le solvant intervient dans la réaction, sa quantité ne varie que de façon négligeable au cours de la réaction. **En solution aqueuse, ne pas écrire [H<sub>2</sub>O] !!!**



Exprimer la vitesse volumique  $v$  de différentes manières avec les concentrations des espèces

On peut enfin définir sur une durée  $\Delta t$  la vitesse moyenne :  $\langle v \rangle = \frac{\Delta x}{\Delta t}$

- Exprimer la vitesse moyenne sur l'exemple précédent entre des instants  $t_i$  et  $t_f$ , avec les concentrations de  $\text{MnO}_4^-$  ou de  $\text{Fe}^{3+}$  à ces deux instants.

*En pratique, on utilisera peu la vitesse moyenne...*

7

## 5- Vitesse relative à un constituant

Pour une espèce  $A_i$  en particulier, on définit deux vitesses spécifiques opposées:

- La vitesse d'apparition de  $A_i$  (positive si c'est un produit):

$$v_{app}(A_i) = \frac{d[A_i]}{dt}$$

- La vitesse de disparition de  $A_i$   
(positive si c'est un réactif) :

$$v_{disp}(A_i) = -\frac{d[A_i]}{dt} = -v_{app}(A_i)$$

- Exprimer les vitesses d'apparition ou de disparition des différentes espèces en fonction de la vitesse  $v$  de la réaction sur l'exemple précédent.

8



## 6- Ordre (éventuel) d'une réaction

Soit une réaction de la forme :  $a_1A_1 + a_2A_2 + a_3A_3 + \dots \rightarrow \dots$

**Expérimentalement**, on observe souvent (mais pas toujours..) que la vitesse volumique de cette réaction se met sous la forme :

$$v = k.[A_1]^{p_1}.[A_2]^{p_2}.[A_3]^{p_3} \dots \text{avec } k \text{ une constante}$$

C'est un produit qui ne met en jeu que les concentrations **des réactifs**. Alors :

- **k s'appelle la constante de vitesse de la réaction**
- **$p_i$  s'appelle l'ordre partiel par rapport au réactif  $A_i$  (entier ou  $\frac{1}{2}$  entier)**
- **La somme :  $p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$  s'appelle l'ordre global de la réaction**

k est une **constante dimensionnée**, sa dimension dépend de la valeur de p.

*Rem : les U.S.I. ne sont pas forcément employées.*

• si  $p = 1$  alors  $[k] = [\text{temps}]^{-1}$  (ex : k en  $s^{-1}$ ,  $h^{-1} \dots$ )

• si  $p = 2$  alors  $[k] = [\text{concentration}]^{-1} [\text{temps}]^{-1}$  (ex : k en  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )

• en général  $[k] = [\text{concentration}]^{1-p} [\text{temps}]^{-1}$

9

### Trois exemples :

1) Saponification d'un ester :  $\text{Ester} + \text{HO}^- \rightarrow \text{Alcool} + \text{Carboxylate}$   
expérimentalement :  $v_1 = k_1 \cdot [\text{Ester}] \cdot [\text{HO}^-]$   
=> l'ordre est donc 1 par rapport à chaque réactif, ordre global 2

2) Synthèse du phosgène :  $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$   
expérimentalement :  $v_2 = k_2 \cdot [\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]^{3/2}$   
=> ordre 1 par rapport à CO, ordre 3/2 par rapport à Cl<sub>2</sub>, ordre global 5/2

3) Synthèse de l'acide bromhydrique :  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{HBr}$   
expérimentalement : cette réaction n'a pas d'ordre, la vitesse ne s'exprime pas de façon simple

**On ne peut pas savoir a priori quel est l'ordre d'une réaction, seule l'expérience permet de le savoir.**

A noter : **si une réaction a des ordres partiels égaux aux coefficients stoechiométriques ( $p_i = a_i$ ), on dit qu'elle suit la loi de Van't Hoff.** C'est le cas de l'exemple 1 ci-dessus mais pas de l'exemple 2.

Une étude cinétique consiste à déterminer d'abord (à partir de données expérimentales) si la réaction a un ordre ou pas. **Si oui, on détermine ensuite les valeurs des ordres partiels, de l'ordre global et de la constante de vitesse**

10

## B- Réaction d'ordre 1

= Vitesse proportionnelle à la quantité de réactif

On considère une réaction bilan d'ordre  $p=1$ , système homogène (les espèces sont en solution ou en phase gaz) et de volume constant. On utilisera donc les concentrations et la vitesse volumique  $v$ . On cherche les concentrations d'espèce en fonction du temps.

### 1- Equation différentielle et loi cinétique

Prenons d'abord la plus simple des réactions, notée  $A \rightarrow B$  d'ordre 1 avec une constante de vitesse  $k$ .

**Conditions initiales :**  $[A]_0 = a$  et  $[B]_0 = 0$  (pas de produit à  $t = 0$ )

Par définition  $v =$  Avec l'hypothèse sur l'ordre,  $v =$

D'où l'équation différentielle : (à retrouver)

Résolution :

Lois cinétiques :  $[A] =$  et  $[B] =$

avancement volumique  $x =$

11

Attention, **s'il y a des coefficients stœchiométriques**, par ex  $3A \rightarrow 5B$ , d'ordre 1

**Conditions initiales :**  $[A]_0 = a$  et  $[B]_0 = 0$  (inchangées)



Par définition  $v =$  Avec l'hypothèse sur l'ordre,  $v =$

D'où l'équation différentielle :

Résolution :

Lois cinétiques :  $[A] =$  et  $[B] =$

avancement volumique  $x =$

### 2- Linéarisation et représentation graphique

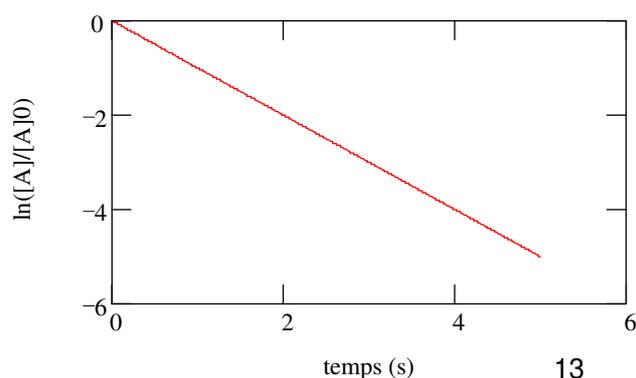
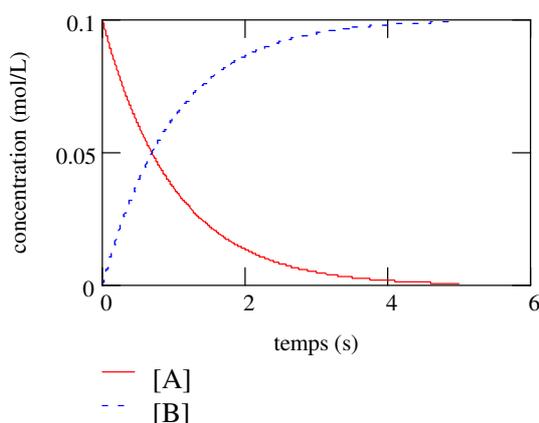
Expérimentalement, on peut généralement suivre une concentration  $[A]$  ou  $[B]$  au cours du temps. On peut alors tracer directement les courbes correspondantes. On cherche aussi souvent à **linéariser**, c'est-à-dire à tracer une droite à partir des points expérimentaux, en choisissant judicieusement l'abscisse «  $x$  » et l'ordonnée «  $y$  ». Ca permet de

- Vérifier que la loi cinétique est bien en accord avec l'expérience
- Déterminer expérimentalement la constante  $k$

12

- Reprenons le cas simple  $A \rightarrow B$ , d'ordre 1 par rapport à  $A$ , de constante de vitesse  $k$
- Quelle(s) grandeur(s) « y » peut-on tracer en fonction de t pour obtenir une droite?
  - Comment déterminer la constante de vitesse  $k$ ?

Exemple avec :  
 $k = 1 \text{ s}^{-1}$   
 $[A]_0 = a = 0,1 \text{ mol/L}$   
 $[B]_0 = 0$



### 3- Temps de demi réaction $t_{1/2}$

Le temps de demi réaction  $t_{1/2}$  est le temps nécessaire pour consommer la moitié du réactif.

A  $t = t_{1/2}$ ,  $[A]_{t_{1/2}} =$

D'où  $t_{1/2} =$

A noter  $t_{1/2}$  :

- Est inversement proportionnel à  $k$
- Est **indépendant des conditions initiales**, ce qui est **caractéristique d'un ordre 1**.

❑ Et avec des coefficients stoechiométriques?

Déterminer  $t_{1/2}$  dans le cas d'une réaction d'ordre 1 de type  $3A \rightarrow 5B$

=> Ne pas apprendre par cœur les expressions, mais savoir les établir en les adaptant à la réaction proposée !!

## 4- Exemples de processus d'ordre 1

Beaucoup de réactions sont effectivement d'ordre 1, c'est-à-dire avec une vitesse directement proportionnelle à la quantité de réactif en jeu. Quelques exemples variés.

- Décomposition du peroxyde d'hydrogène :  $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- En phase gaz : décomposition de l'azométhane :  $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3 (g) = \text{CH}_3\text{CH}_3 (g) + \text{N}_2(g)$
- Absorption d'alcool dans le sang (et plus généralement d'une substance ingérée).
- Désintégrations radioactives

Ce n'est pas une réaction chimique mais un processus physique dans le noyau. Toutefois, la cinétique de désintégration est d'ordre 1.

Processus : Noyau Père X  $\rightarrow$  Noyau fils Y + particule

On note  $N_0$  le nombre de noyau père à  $t = 0$ ,  $t_{1/2}$  la période radioactive et  $\lambda$  la constante radioactive. La vitesse de désintégration s'appelle l'activité **A**.

On peut écrire : **A** = = unités :

D'où  $N(t) =$

15

## C- Réaction d'ordre $p=2$ , $p=0$ et généralisation à $p \neq 1$

*On considère d'abord une réaction bilan d'ordre  $p=2$ , système homogène (les espèces sont en solution ou en phase gaz) et de volume constant.*

### 1- Réaction d'ordre global $p=2$ , lois cinétiques

Prenons d'abord la plus simple des réactions, notée **A**  $\rightarrow$  **B** d'ordre 2 avec une constante de vitesse **k**.

**Conditions initiales** :  $[\text{A}]_0 = a$  et  $[\text{B}]_0 = 0$  (pas de produit à  $t = 0$ )

*Par définition*  $v =$  Avec l'hypothèse sur l'ordre,  $v =$

*D'où l'équation différentielle :* (à retrouver)

*Résolution :*

Lois cinétiques :  $[\text{A}] =$  et  $[\text{B}] =$

16

- Autre cas : réaction avec deux réactifs dans les proportions stoechiométriques  
 $\mathbf{A + B \rightarrow C}$ , d'ordre 1 par rapport à A et 1 par rapport à B.  
**Conditions initiales** :  $[\mathbf{A}]_0 = a = [\mathbf{B}]_0$  et  $[\mathbf{C}]_0 = 0$

Par définition  $v =$  Avec l'hypothèse sur l'ordre,  $v =$

D'où l'équation différentielle :

Résolution :

Conclusion :

## 2- Linéarisation et représentation graphique

Expérimentalement, on suit une concentration  $[\mathbf{A}]$  ou  $[\mathbf{B}]$  au cours du temps. On cherche aussi à **linéariser**, à partir des points expérimentaux pour :

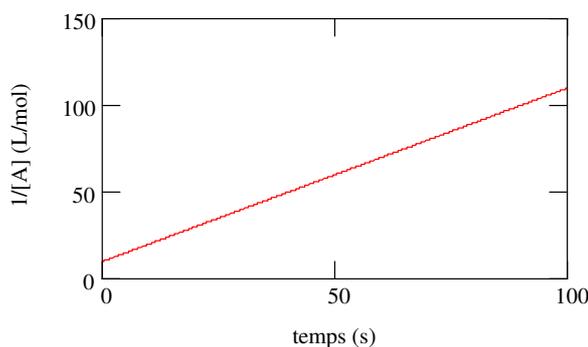
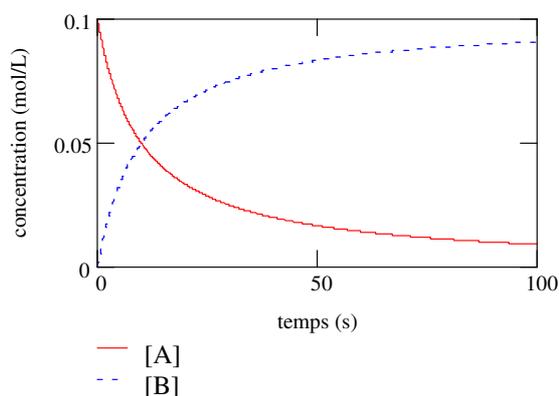
- Vérifier que la loi cinétique est bien en accord avec l'expérience
- Déterminer expérimentalement la constante  $k$

17

Reprenons le cas  $\mathbf{A \rightarrow B}$ , d'ordre 2 par rapport à  $\mathbf{A}$ , de constante de vitesse  $\mathbf{k}$

- Quelle(s) grandeur(s) « y » peut-on tracer en fonction de t pour obtenir une droite?
- Comment déterminer la constante de vitesse  $\mathbf{k}$ ?

Exemple avec :  $k = 1 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  ;  $[\mathbf{A}]_0 = a = 0,1 \text{ mol/L}$ ,  $[\mathbf{B}]_0 = 0$



18

### 3- Temps de demi réaction $t_{1/2}$

Le temps de demi réaction  $t_{1/2}$  est le temps nécessaire pour consommer la moitié du réactif.

A  $t = t_{1/2}$ ,  $[A]_{t_{1/2}} =$

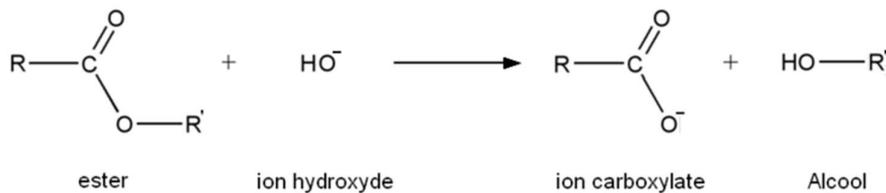
D'où  $t_{1/2} =$

A noter  $t_{1/2}$  :

- Est inversement proportionnel à  $k$
- **Dépend des conditions initiales**, est inversement proportionnel à  $a$ .

### 4- Exemples de processus d'ordre 2

- En phase gaz, décomposition du dioxyde d'azote :  $NO_{2(g)} \rightarrow NO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$
- Saponification d'un ester en solution, d'ordre 1 par rapport à chaque réactif, d'ordre global 2 :



19

### 5- Généralisation à un ordre $p \neq 1$

Prenons la réaction  $A \rightarrow B$  d'ordre  $p$ , de constante de vitesse  $k$ .  
**Conditions initiales** :  $[A]_0 = a$  et  $[B]_0 = 0$  (pas de produit à  $t = 0$ )

Par définition  $v =$  Avec l'hypothèse sur l'ordre,  $v =$

D'où l'équation différentielle :

Résolution :

Linéarisation possible :

Temps de demi réaction :

## □ Cas particulier d'une réaction d'ordre zéro, c'est-à-dire de vitesse constante

Soit la réaction  $A \rightarrow B$  d'ordre zéro, de constante de vitesse  $k$ .

Conditions initiales :  $[A]_0 = a$  et  $[B]_0 = 0$  (pas de produit à  $t = 0$ )

Par définition  $v =$  Avec l'hypothèse sur l'ordre,  $v =$

D'où l'équation différentielle :

Résolution :

Linéarisation :

A noter, en biologie de nombreux processus sont enzymatiques. Or, dès que l'enzyme est saturée en substrat, la vitesse du processus devient constante. C'est la vitesse maximale (= activité de l'enzyme).

- L'élimination de l'alcool dans le sang est ainsi d'ordre zéro car c'est enzymatique (alors que l'absorption est d'ordre 1 car c'est une simple diffusion à travers les muqueuses)

21

## D- Suivi expérimental d'une réaction au cours du temps

Une étude cinétique est expérimentale, il faut donc être en mesure de suivre l'évolution d'une réaction au cours du temps

Objectif : obtenir un tableau de valeurs ( $t$ , concentration d'une espèce  $[A]$ , «  $y$  » pour linéariser)

**IMPERATIF** : la **température doit être constante** (et connue)! Il faut donc **thermostater** ou éventuellement travailler à température ambiante.

*De nombreuses méthodes de suivi sont envisageables.*

### 1-Méthode chimique : dosage

A l'instant  $t$ , on prélève un échantillon du milieu réactionnel et on dose un des constituants.  
**Problème n°1** : il faut « stopper » la réaction, donc diminuer au maximum sa vitesse le temps nécessaire au dosage (quelques minutes au minimum). On peut faire :

- Une **trempe**, c'est-à-dire un refroidissement rapide avant dosage
- Une **dilution extrême** qui divise immédiatement les concentrations
- Les deux simultanément, en ajoutant une grande quantité de solvant glacé

**Problème n°2** : c'est long et fastidieux, on ne peut avoir un grand nombre de valeurs

**Problème n°3** : c'est totalement inadapté aux réactions trop rapides (qui évoluent significativement pendant les quelques secondes du prélèvement)



*On préfère le plus souvent d'autres méthodes*

22

## 2- Méthodes physiques (liste non exhaustive...)

On suit directement et en temps réel un paramètre physique relié à une ou plusieurs concentrations. On peut alors prendre beaucoup de valeurs sans manipulations répétées.

a) pH-métrie ( $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ )

Méthode envisageable si  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$  interviennent dans la réaction. Attention, **pH** est une unité logarithmique, qui donne  $[\text{H}^+]$  de façon peu précise.

b) Potentiométrie

Méthode vue en spé

c) Spectrophotométrie (ou colorimétrie) : si des espèces colorées interviennent

L'absorbance mesurée est souvent proportionnelle à la concentration d'une seule espèce (loi de Beer-Lambert). Suivre l'absorbance permet alors de connaître facilement cette concentration. Attention, il peut y avoir plusieurs espèces qui absorbent simultanément.

d) Réfractométrie : mesure de l'indice de réfraction, si les solutions sont transparentes

e) Conductimétrie : si des ions interviennent dans la réaction

Si des ions sont produits ou consommés, la conductivité  $\sigma$  varie. Toutefois,  $\sigma$  est un paramètre global, lié à l'ensemble des ions en solution selon :

$$\sigma = \sum_{\text{ions}} \lambda_i^\circ \cdot |z_i| [A_i]$$

**ATTENTION** : Il faut ensuite faire soigneusement le lien entre  $\sigma$  et la grandeur « y » de la linéarisation envisagée, ce qui peut être délicat.

*Méthode : avec un tableau d'avancement, exprimer les conductivité à  $t=0$ ,  $t$  et  $t \rightarrow \infty$   
Exprimer « y » en fonction de ces trois grandeurs puis tracer « y » en fonction de t*



□ Réaction d'ordre 1 par rapport à R-Cl en solution aqueuse (R = tertio-butyle):



Tableau :

Expression de la conductivité ici :  $\sigma =$

À l'instant  $t=0$  :  $\sigma_0 =$

À l'instant  $t$  :  $\sigma =$

À l'équilibre  $t \rightarrow \infty$  :  $\sigma_\infty =$

Loi cinétique :

Linéarisation :  $y =$



#### 4- Cas particulier d'un mélange gazeux : suivi de pression

Comme la conductivité, la pression est une **grandeur globale**, qui dépend de plusieurs espèces. La pression  $P$  est liée au **nombre total  $n$**  de moles de gaz.

Il faut donc évaluer  $n$  à chaque instant, on doit rajouter une colonne dans le tableau d'avancement.

*Méthode : avec un tableau d'avancement, exprimer la pression à  $t=0$ ,  $t$  et  $t \rightarrow \infty$ .*

*Exprimer «  $y$  » en fonction de ces trois grandeurs puis tracer «  $y$  » en fonction de  $t$*

#### □ Réaction de décomposition du méthoxyméthane en phase gaz, d'ordre 1



Expression de la pression:  $P =$  loi des GP

À l'instant  $t=0$  :  $P_0 =$

À l'instant  $t$ :  $P =$

À l'équilibre  $t \rightarrow \infty$  :  $P_\infty =$

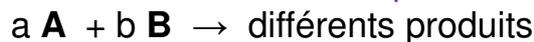
Loi cinétique :

Linéarisation :  $y =$

## E- Détermination expérimentale de p et de k (s'ils existent)

### 1- Première étape : isolement d'un réactif (méthode d'Oswald)

*Problème : on cherche à étudier une réaction avec plusieurs réactifs, du type :*



La vitesse de réaction serait  $v = k \cdot [\mathbf{A}]^\alpha \cdot [\mathbf{B}]^\beta$

On a donc 3 inconnues :

Or, avec une linéarisation, on ne peut trouver que

Une seule manipulation ne suffit donc pas. On doit faire une étude pour chaque réactif en **l'isolant**. C'est assez simple à faire, il suffit de mettre ce réactif en **très large défaut** par rapport aux autres.

▪ *Manipulation n°1* : avec  $[\mathbf{A}]_0 \ll [\mathbf{B}]_0$  alors  $v =$

La réaction a un **ordre apparent** =

L'ordre apparent est inférieur à l'ordre réel. On dit que l'ordre est **dégénéré** ou qu'il y a **dégénérescence de l'ordre**.

Il apparaît une **constante apparente**  $k_{app1} =$

▪ *Manipulation n°2* : avec  $[\mathbf{B}]_0 \ll [\mathbf{A}]_0$  alors  $v =$

La réaction a un **ordre apparent** =

Il apparaît une **constante apparente**  $k_{app2} =$

Comment trouver **k**?

27

A noter, si  $\mathbf{H}^+$  ou  $\mathbf{OH}^-$  sont des réactifs, il suffit d'utiliser un tampon pour maintenir leur concentration. Dans un milieu tamponné,  $[\mathbf{H}^+]$  et  $[\mathbf{OH}^-]$  sont constantes et fixées par le pH du tampon et il apparaît une constante apparente.

Une constante apparente de vitesse dépend toujours des conditions initiales, contrairement à une constante de vitesse.

*Conclusion : L'étude cinétique pourra toujours se ramener à une vitesse de la forme*

$$v = k \cdot [\mathbf{A}]^p \quad \text{inconnues à déterminer : } p \text{ et } k ??$$

*S'il y a dégénérescence de l'ordre, p est un ordre partiel et « k » une constante apparente. On va maintenant voir différentes méthodes expérimentales pour déterminer ces deux inconnues.*

### 2- Méthode différentielle

On suppose qu'on dispose d'un tableau de valeurs (t, [A])

On linéarise directement  $v = k \cdot [\mathbf{A}]^p \Leftrightarrow$

On peut donc tracer en fonction de

On obtient une droite de pente :

et d'ordonnée à l'origine :

28

Mise en œuvre à partir du tableau de valeurs et tracé :

*Avantages de la méthode :*

*Inconvénients :*

### 3- Méthode des vitesses initiales

On suppose une expérience faite sur un temps court  $\Delta t$ . Si ce temps est court, la concentration de **A** est restée quasiment constante :  $[A] = [A]_0$

On suppose qu'on connaît l'avancement  $x$  à l'instant  $\Delta t$  (*par ex par épuisement d'un autre réactif*)

La vitesse moyenne  $\frac{x}{\Delta t}$  est aussi la vitesse initiale :  $\frac{x}{\Delta t} = v_0 = k \cdot [A]_0^p$

Si on linéarise :

On peut donc tracer \_\_\_\_\_ en fonction de \_\_\_\_\_

On obtient une droite de pente : \_\_\_\_\_ et d'ordonnée à l'origine : \_\_\_\_\_

29

Tracé

Si on n'a fait que deux mesures en faisant varier  $[A]_0$ , on peut aussi déterminer **k** et **p** :

*Avantages de la méthode :*

*Inconvénients :*

### 4- Méthode intégrale (= hypothèse puis validation) \*\*\*\*\*

On suppose un ordre **p** et on vérifie que c'est le bon en linéarisant. Si la courbe obtenue est effectivement une droite, l'ordre **p** est confirmé et la pente de la droite permet d'obtenir **k**. Si ce n'est pas le bon, on fait une autre hypothèse, etc...

*Schéma :*

*Avantages de la méthode :*

*Inconvénients :*

30

## 5- Méthode des temps de demi réaction

Selon la valeur de l'ordre  $p$ ,

- $t_{1/2}$  est constant pour une réaction d'ordre 1,  $t_{1/2} =$
- $t_{1/2}$  dépend de  $[A]_0$  sinon :  $t_{1/2} =$  pour un ordre 0

$$t_{1/2} = \quad \text{pour un ordre 2}$$

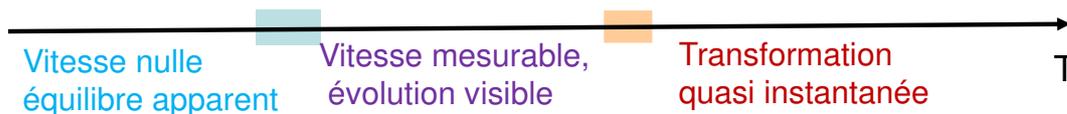
Si on a plusieurs valeurs de  $t_{1/2}$  pour plusieurs valeurs de  $[A]_0$ , on peut donc conclure. A noter : Si on remarque que  $t_{1/2}$  est constant, on peut conclure directement que c'est un ordre 1.

*Conclusion de cette partie : tous les énoncés de cinétique mettent en œuvre l'une de ces méthodes, sans forcément le dire explicitement. Il faut les reconnaître !*

## F- Influence de la température

### 1- Généralités

Une étude cinétique se fait nécessairement à température constante car la vitesse augmente toujours si  $T$  augmente. Pour une même réaction, on aura différentes zones selon la température :



31

### 2- Loi d'Arrhénius

Les réactions élémentaires sont celles qui traduisent directement un choc entre les réactifs. Ces réactions ont toujours un ordre (elles suivent la loi de Van't Hoff).

On a montré expérimentalement que  $\ln k$  est une fonction affine de  $1/T$ , l'inverse de la température. On en a déduit la loi empirique d'Arrhénius :

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Avec  $R$  :  $T$  : unités  
 $E_a$  :  
 $A$  :

➤ Avec plusieurs mesures, on détermine expérimentalement  $A$  et  $E_a$  à partir d'un graphe :

➤ Avec deux mesures seulement (en TP),  $k_1$  à  $T_1$  et  $k_2$  à  $T_2$  :

$$\begin{cases} \ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1} \\ \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2} \end{cases}$$



Précision ?

32